

[Claims only translation]

62-33241 (1987)

Title of the Invention: A Method for the Manufacture of Novel Polyvinyl Alcohol Copolymers

(57) Claims

1. A method for the manufacture of novel polyvinyl alcohol copolymers characterized in that a polyester and a polymerizable monomer as indicated by formula (I) below are copolymerized in the presence of an alcohol using a radical polymerization initiator, after which an alkali or acid catalyst is caused to act on the alcohol solution of said copolymer and the vinyl ester units in the copolymer are saponified partially or to high degree to make vinyl alcohol units.

[insert formula (I)]

(Wherein, R¹ signifies a hydrogen atom or a lower alkyl group, R² signifies an alkyl group, R³, R⁴ and R⁵ signify hydrogen atoms or alkyl groups and M signifies hydrogen or an alkali metal.)

2. A method of manufacture as described in Claim 1 in which the vinyl ester is vinyl acetate.
3. A method of manufacture as described in Claim 1 in which R¹, R⁴ and R⁵ in formula (I) are hydrogen atoms and in which R² and R³ are methyl groups.
4. A method of manufacture as described in Claim 1 in which M in formula (I) is sodium or potassium.

⑪ 特許公報 (B2)

昭62-33241

⑫ Int. Cl.	識別記号	府内整理番号	⑬⑭ 公告 昭和62年(1987)7月20日
C 08 F 8/12	MGG	7167-4J	
// A 61 K 7/00		7306-4C	
47/00		6742-4C	
C 08 F 216/06	MKV	8620-4J	
220/58	MNG	8319-4J	
C 09 J 3/14	JCS	7102-4J	
C 09 K 3/00		6683-4H	
3/16	108	6683-4H	
G 03 G 5/14	102	7381-2H	発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 新規なポリビニルアルコール系共重合体の製造方法

⑯ 特願 昭54-148604

⑯ 公開 昭56-72006

⑯ 出願 昭54(1979)11月15日

⑯ 昭56(1981)6月16日

⑰ 発明者 森 谷 東 平 倉敷市酒津1625

⑰ 発明者 山 内 淳 之 介 倉敷市酒津1562

⑰ 発明者 白 石 誠 倉敷市安江103-18

⑯ 出願人 株式会社クラレ 倉敷市酒津1621番地

⑯ 代理人 弁理士 本 多 堅

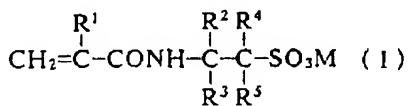
審査官 高 梨 操

1

2

⑮ 特許請求の範囲

1 ビニルエステルと次式 (I) で示される重合性单量体をアルコールの存在下でラジカル重合開始剤を用いて共重合させ、しかる後に該共重合体のアルコール溶液にアルカリあるいは酸触媒を作用させて共重合体中のビニルエステル単位を部分的にあるいは高度にケン化せしめビニルアルコール単位とすることを特徴とする新規なポリビニルアルコール系共重合体の製造方法。



(ここで、R¹は水素原子または低級アルキル基、R²はアルキル基、R³、R⁴、R⁵は水素原子またはアルキル基、Mは水素またはアルカリ金属をそれぞれ意味している。)

2 ビニルエステルが酢酸ビニルである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3 (I)式においてR¹、R⁴、R⁵が水素原子、R²、R³がメチル基である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

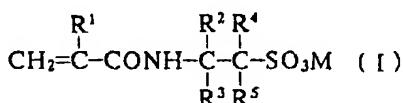
4 (I)式においてMがナトリウムまたはカリ

ウムである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は新規なポリビニルアルコール系共重合体の製造方法に関する。

更に詳しくはビニルエステルと次式 (I) で示される重合性单量体をアルコールの存在下でラジカル重合開始剤を用いて共重合させ、しかる後に該共重合体のアルコール溶液にアルカリあるいは酸触媒を作用させて共重合体中のビニルエステル単位を部分的にあるいは高度にケン化せしめビニルアルコール単位とすることを特徴とする新規なポリビニルアルコール系共重合体の製造方法に関する。



(ここで、R¹は水素原子または低級アルキル基、R²はアルキル基、R³、R⁴、R⁵は水素原子またはアルキル基、Mは水素またはアルカリ金属をそれぞれ意味している。)

ポリビニルアルコール (以下PVAと略記す

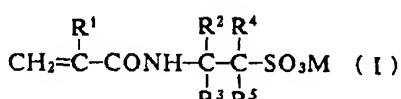
る)は従来より代表的な合成高分子として知られ、合成繊維ビニロン原料としてあるいは糊剤として広範囲な工業的用途で用いられている。その中で製紙工業においては表面サイジングなどのクリヤーコーティング、あるいは顔料コーティングにおけるバインダーなどの紙のコーティング剤として使用されており、PVAは強度および造膜性においては他の糊剤の追随を許さぬ優れた性能を有することが広く知られている。しかるに一方、PVAをコーティング剤に用いて製造した塗工紙において、しばしばパターンとも称する塗むらが発生することがある。この欠点は高速度で塗工したとき、PVAの濃度が高いとき、あるいはクレーなどの顔料が共存するときなどに顕著に現われ、高い剪断力下における糊液の流動性に關係があると考えられるが、その発生機構の詳細はよくわかつていない。この欠点に対する対策として、糊剤に流動性を改善する各種の添加剤が検討されたが充分な性能を与えるものはなく、また特公昭44-5331号、特公昭46-7605号あるいは特公昭46-7606号において、PVAの分子中にカルボキシル基あるいはアミド基を導入せしめることにより流動性を改良した紙用コーティング剤の技術が開示されているが実用的にはその効果はなお充分でなく、流動性に關係したかかる欠点を改良し前述したPVA本来の優れた性能を利用したいという強い工業的要望がある。

本発明者はかかる欠点を改良すべく鋭意研究した結果、分子中にスルホン基を導入せしめた変性PVAを紙用コーティング剤として用いるときは該変性PVAを含む塗工液による塗工状態は従来のPVA系と比較し顕著に改良され得るという事実を見出した。この知見は従来全く知られていない新規なものであつたが、当初採用したスルホン基の導入法は性能に不満があるかまたは製造コストが高価で工業的には実際的ではなかつた。従来より知られているPVAのスルホン化方法としてはPVAと濃硫酸を反応させる方法、PVAを臭素、ヨウ素等で酸化処理した後に酸性亜硫酸ソーダ水溶液と反応させる方法、あるいはPVAとスルホン基を有するアルデヒド化合物を酸触媒下で反応させスルホアセタール化する方法など後変性の方法が知られているが、これらは実験室では可能であるが工業的には工程が複雑で高価であり実

用的でない。また、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸またはその塩と酢酸ビニルとを共重合せしめた後、ケン化反応によりスルホン基を含有した変性PVAを製造し得ることも知られており、こうして得られた変性PVAも流動性改良効果が見られるが、次の点で性能および経済性に難点がある。(1)オレフィンスルホン酸の塩はアルコールおよび酢酸ビニルに対する溶解度が低く溶液10重合を好条件で実施することが困難である。(2)オレフィンスルホン酸あるいはその塩と酢酸ビニルとの共重合速度が極めて遅くまた重合度が低下する傾向が強く、経済性、物性上好ましくない。(3)オレフィンスルホン酸が高価である。また、別のスルホン基含有単量体としてスルホアルキル(メタ)アクリル酸エステルやスルホアルキルマレイン酸エステルなども知られているが、これらは酢酸ビニルとの共重合は可能であるがその共重合体をケン化する時はスルホン基含有単量体中のエステル結合も同時にケン化され、生成したPVA中にスルホン基を含有せしめることができない。

こうしてPVAに工業的にスルホン基を導入することは予想以上に困難であり未だ工業的有利な方法は見出されていなかつた。本発明者らは25このような状況を踏まえ、安定かつ有效地にPVAにスルホン基を導入せしめる工業的に安価な製造方法を確立することを目的として探求した結果、本発明を完成したものであり、本発明に示された変性PVAである共重合体は従来未知の新規な化合物である。即ち、本発明の目的はビニルアルコール単位とスルホン基を含む有用かつ製造工業的実用性を有する共重合体を得ることにある。

本発明の新規なPVA共重合体は、ビニルエステルと次式(1)



(ここで、R¹は水素原子または低級アルキル基、R²はアルキル基、R³、R⁴、R⁵は水素原子またはアルキル基、Mは水素またはアルカリ金属をそれぞれ意味している。)

で示される重合性単量体とをアルコールの存在下でラジカル重合開始剤を用いて共重合させ、しか

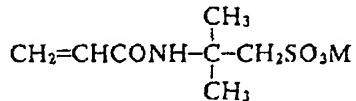
る後に該共重合体のアルコール溶液にアルカリあるいは酸触媒を作用させて該共重合体中のビニルエステル単位を部分的にあるいは高度にケン化せしめてビニルアルコール単位とすることにより製造される。

本発明のPVA系共重合体を製造する際に使用し得るビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ギ酸ビニル等があげられるが経済的に見て酢酸ビニルが好ましい。また、本発明で用いられるスルホン基を含有した重合性单量体は上述した一般式(I)で示される。 R^1 は水素原子または低級アルキル基であるが、通常水素原子またはメチル基が好ましく、更に、共重合反応における重合速度が大である点で水素原子であることが特に好ましい。 R^2 はアルキル基であることが必要であるが、その理由はアミド結合の安定性が高く、共重合体のケン化反応において結合が切れないこと、およびこの形の单量体はその合成が経済的に有利であることの二点にある。 R^2 、 R^3 が共に水素原子である单量体はアミド結合の安定性が低く、ケン化時に結合が切れ易いため本発明の対象に含まれない。 R^3 、 R^4 、 R^5 は水素原子またはアルキル基であるが、このうち R^3 は水素原子でなくアルキル基であることがアミド結合の安定性が高いので好ましい。 M は水素またはアルカリ金属すなわちNa、K、Liあるいは類似物としてのNH₄を示している。 M が水素である場合、すなわちスルホン基が酸の状態でもビニルエステルとの共重合は可能であるが、共重合系内のPHが低下しビニルエステルが分解する傾向が大となるため、一般的にはスルホン基を部分的あるいは完全にアルカリにより中和してアルカリ金属塩としてビニルエステルとの共重合を実施することが好ましい。アルカリ金属塩の形ではスルホン基含有单量体のアルコールに対する溶解度が向上する点も有利である。アルカリ金属のうちNaあるいはKが経済性および性能の上から特に好ましい。上記のスルホン基を含有する重合性单量体を重合系に仕込む方法としてアルコール溶液として仕込むことが実用上有利であるが、この場合の仕込液の調製方法としては、单量体のアルカリ金属塩をアルコールに溶解してもよく、あるいは酸形の单量体を中和当量あるいは部分中和量の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムと共にアルコ-

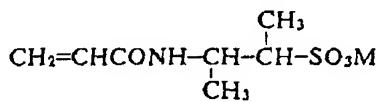
ルに溶解する方法も採用され得る。

以上述べた構造上の特徴を満足し本発明の目的に叶つた代表的なスルホン基含有单量体の具体例として次のものが挙げられる。

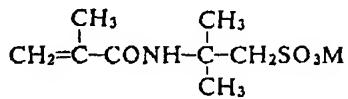
5 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩



2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩



2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩



このうち2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩は工業的製造が比較的安価であること、ビニルエステルとともに酢酸ビニルとの共重合速度が速くまた高重合度の共重合体の合成が可能であること、アミド結合の安定性がとりわけ高いこと、さらにケン化せしめた水溶性共重合体の目的とした性能が高いことなど特に本発明の目的に合致して好ましい。

この单量体は米国特許第2983712号、同3332904号、同3547899号あるいは同3709816号などで公知であり酢酸ビニルなどのビニルエステルを含めた多くの单量体との共重合体について実

施例あるいは提案が示されているが、ビニルエステルとの共重合体をケン化することにより得られる共重合体、すなわちビニルアルコールとの共重合体については知られておらず、本発明に示されているような工業的に重要な優れた性能を有する共重合体については全く知られていないかつた。

上述したスルホン基含有单量体とビニルエステル、とりわけ酢酸ビニルとの共重合はアルコールの存在下で溶液重合で実施することが好ましい。アルコールは通常メタノール、エタノールなど低

級アルコールが工業的に望ましい。重合は回分方式、連続方式のいずれにても実施可能である。回分方式の場合、共重合反応性比 (r_1, r_2) に従つて重合率と共に単量体組成が変動していくことはよく知られているが、単量体組成が一定となるように一方もしくは両方の単量体を添加していく所謂半回分方式を採用することが均一な共重合組成を有する共重合体を得るために望ましい。

この場合の添加量の算出方法の一例としては R. J. Hanna が Industrial and Engineering Chemistry, Vol 49, No. 2 208-209 (1957) に提出している式が挙げられる。多塔式の連続共重合の場合にも同様の理由で、各塔内の単量体組成が一定となるように 2 塔以後の塔に単量体を添加することが望ましい。重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等公知のラジカル重合用開始剤が使用され得る。重合反応温度は通常 50°C ~ 重合系の沸点の範囲から選ばれる。単量体の反応率は、経済性、重合度の調節など目的に応じて適宜決められる。共重合体中のスルホン基含有単量体の量は用途に応じて適宜選択され特に制限はなく、任意の組成の共重合体を合成し得る。また共重合体の重合度は溶媒のアルコールの種類と量により調節し得る。重合度に関する制限はなく、いずれの重合度の共重合体も本発明に含まれる。共重合を完了した後、反応液中にビニルエステルが残存している場合には蒸留などにより分離除去する必要がある。スルホン基含有単量体は除去してもよく、また少量であれば残存させたままでも一般的の目的には支障がない。

こうして得られた共重合体は次いでビニルエステル部分がケン化される。ケン化反応は通常共重合体をアルコール溶液として実施し、アルカリシスにより反応を行わしめるのが有利である。アルコールは無水物のみならず少量の含水系のものも目的に応じて用いられた、酢酸メチル、酢酸エチルなどの有機溶媒を任意に含有せしめてもよい。ケン化触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメチラート、カリウムメチラートなどのアルコラートあるいはアンモニアなどのアルカリ性触媒が用いられ、また塩酸、硫酸などの酸触媒も

また用いられ得る。このうち工業的には水酸化ナトリウムが経済的に有利である。ケン化温度は通常 10~50°C の範囲から選ばれる。強アルカリ性、あるいは強酸性の条件下で 100°C 以上の高温に長時間放置すると徐々にアミド結合の分解が進行するので望ましくないが、通常そのような条件下におく必要はなく、本発明の共重合体の場合、ケン化時にアミド結合は分解することなく安定に保たれる。ケン化反応によりビニルエステル単位は部分的にあるいは高度にケン化されてビニルアルコール単位に転換されるが、この転化率つまりケン化度は該共重合体の使用目的に応じて任意の値とすることができますが、工業的に有利に製造できるケン化度の範囲は通常 60~100 モル % である。本発明の共重合体は一般的の PVA と同様に、粉体で保存、輸送が可能であり、使用時に水に分散後、攪拌しながら加温することにより均一な糊液を得ることができる。

前述したように本発明で得られた新規な共重合体は紙用コーティング剤として優れた性能を有するが、これ以外にも水酸基、ビニルエステル基の有する性能とスルホン基の機能を生かした様々な用途を考えられる。例えば、繊維の絹糸サイジング用糊剤、静電記録紙、電子写真紙などの導電剤、高分子凝集剤、脱水剤、原油の二次回収剤、イオン交換樹脂、アミノ樹脂系接着剤の改良剤、エマルジョン重合用乳化安定剤、マイクロカプセル用壁剤、家庭用糊料、繊維状物のバインダー、化粧品添加剤、分散剤、接着剤、フィルムなどの成型物などである。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、これらの実施例は本願発明を何等限定するものではない。また、特に断りない限り、部あるいは % は重量基準を意味するものとする。

35 実施例 1

攪拌後、温度計、滴下ロートおよび還流冷却器を付した反応容器中に酢酸ビニル 500 部、メタノール 83 部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩 5 部を仕込み恒温槽内に据えて攪拌しながら系内を窒素置換した後、内温を 60°C まで上げた。この系に 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.4 部を含むメタノール溶液 41 部を添加し重合を開始した。重合時間 1 時間 55 分の間に 2-アクリルアミド-2-メチルプロ

パンスルホン酸ナトリウム塩19部を含むメタノール溶液76部を重合系の固形分濃度の測定値に応じて系に滴下した。重合停止時の系内の固形分濃度は20.5%であつた。メタノール蒸気の導入により、未反応の酢酸ビニル単量体を追出した後、共重合体の35%メタノール溶液を得た。この共重合体は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単位を6.1モル%と酢酸ビニル単位を93.9モル%含有することが該磁気共鳴分析により確認された。この共重合体のメタノール溶液100部を40°Cで攪拌しながらこの中に2Nの苛性ソーダメタノール溶液を8部添加して、よく混合後放置した。得られた白色のゲルを粉碎器にて粉碎し、メタノールで洗浄精製後、乾燥して白色の重合体粉末を得た。この共重合体は水溶性良好で、その4%水溶液の20°Cにおけるブルツクフィールド粘度は35センチポイズであつた。この共重合体の重水溶液のプロトン核磁気共鳴スペクトルを第1図に示した。3.4PPMの吸収は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単位中のイオウ原子に結合したメチレン基のプロトンに帰属され、その吸収強度から2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単位は6.1モル%含有されると分析された。また、酢酸ビニル単位のケン化度は99.9モル%と求められた。つまり、得られた共重合体は実質的に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム-ビニルアルコール共重合体である。

実施例 2

実施例1と同様の反応容器中に酢酸ビニル1500部、メタノール300部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩8部を仕込み、恒温槽内に据えて攪拌しながら系内を窒素置換した後、内温を60°Cまで上げた。この系にジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート2.3部を含むメタノール溶液75部を添加して重合を開始した。重合時間2時間5分の間に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩46部を含むメタノール溶液90部を重合系の固形分濃度の測定値に応じて系に滴下した。重合停止時の系内の固形分濃度は33.0%であつた。メタノール蒸気の導入により、未反応の酢酸ビニル単量体を追出した後、共重合体の40%メタノール

溶液を得た。この共重合体は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単位を3.0モル%と酢酸ビニル単位を97モル%含有することが核磁気共鳴分析により確認された。この共重合体のメタノール溶液200部を40°Cで攪拌しながらこの中に1Nの苛性ソーダメタノール溶液を3.4部添加してよく混合後放置した。得られた白色ゲルを粉碎し、メタノールで洗浄精製後、乾燥して白色の重合体粉末を得た。この共重合体は水溶性良好で、その4%水溶液の20°Cにおけるブルツクフィールド粘度は40センチポイズであつた。この共重合体の重水溶液のプロトン核磁気共鳴スペクトルを第2図に示した。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単位が3.0モル%含有し、酢酸ビニル単位のケン化度は88.0モル%である共重合体であると分析された。得られた共重合体は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム-ビニルアルコール-酢酸ビニル3元共重合体である。

実施例 3

実施例1と同様の反応器中に酢酸ビニル1800部、メタノール2000部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸カリウム塩1部を仕込み、恒温槽内に据えて攪拌しながら系内を窒素置換した後、内温を60°Cまで上げた。この系にジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート24部をメタノール110部と共に添加して重合を開始した。重合時間1時間40分の間に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸カリウム塩11部を含むメタノール溶液35部を重合系の固形分濃度の測定値に応じて系に滴下した。重合停止時の系内の固形分濃度は32.9%であつた。メタノール蒸気の導入により、未反応の酢酸ビニル単量体を追出した後、共重合体の66%メタノール溶液を得た。この溶液528部にメタノール67部と酢酸メチル105部を加えて良く混合後40°Cで攪拌しながら2Nの苛性カリメタノール溶液を14部添加して、よく混合後放置した。得られた白色ゲルを粉碎器にて粉碎し、メタノールで洗浄精製後乾燥して、白色の重合体粉末を得た。この共重合体は水溶性良好でその4%水溶液の20°Cにおけるブルツクフィールド粘度は8.2センチポイズであつた。この共重合体は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸カリウム単位を0.3モル%含

有し、酢酸ビニル単位のケン化度は69.0モル%であると分析された。

実施例 4

実施例1と同様の反応器中に酢酸ビニル1800部、メタノール1100部、2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩16部を仕込み、恒温槽内に据えて搅拌しながら系内を窒素置換した後、内温を60°Cまで上げた。この系に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル6部を含むメタノール溶液100部を添加して重合を開始した。重合時間2時間の間に2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩144部を含むメタノール溶液288部を重合系の固形分濃度の測定値に応じて系に滴下した。重合停止時の系内の固形分濃度は38%であつた。メタノール蒸気の導入により未反応の酢酸ビニル单量体を追出した後、共重合体の45%メタノール溶液を得た。この溶液363部に酢酸メチル64部を加えてよく混合後40°Cで搅拌しながら2Nの苛性ソーダメタノール溶液を5.3部加えてよく混合後放置した。得られた白色ゲルを粉碎器にて粉碎し、メタノールで洗浄精製後乾燥して白色の重合体粉末を得た。この共重合体は水溶性良好でその4%水溶液の20°Cにおけるブルツクフィールド粘度は14.0センチポイズであつた。この共重合体は2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単位を5モル%含有し、酢酸ビニル単位のケン化度は75モル%であると分析された。

実施例 5

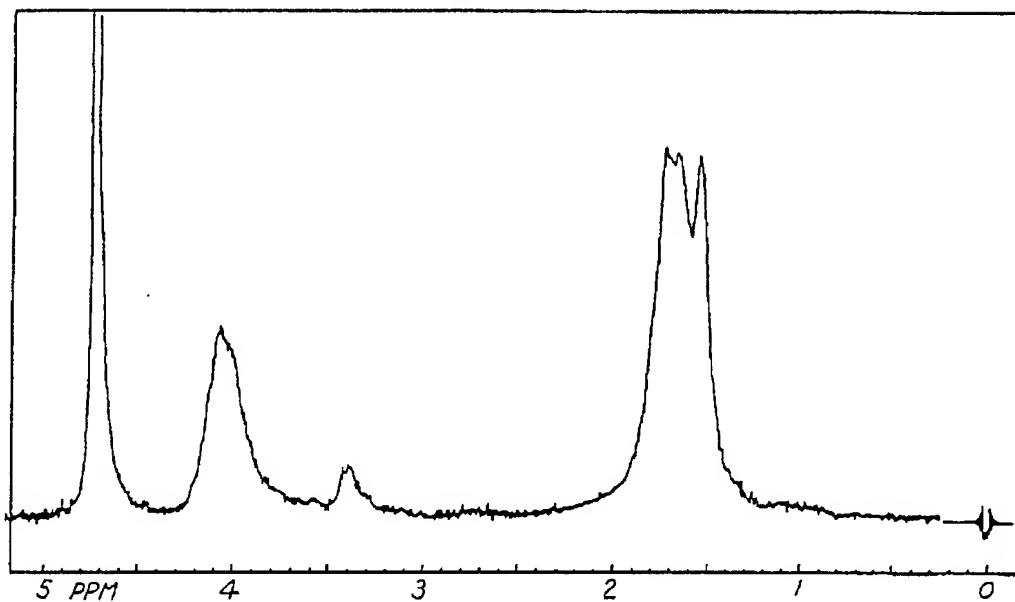
実施例1と同様の反応器中に酢酸ビニル1500部、メタノール2686部、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩3部を仕込み、恒温槽内に据えて搅拌しながら系内を

窒素置換した後、内温を60°Cまで上げた。この系に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル18部をメタノール100部と共に添加して重合を開始した。重合時間5時間20分の間に2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸トナリウム塩27部を含むメタノール溶液54部を重合系の固形分濃度に応じて系に滴下した。重合停止時の系内の固形分濃度は24%であつた。メタノール蒸気の導入により未反応の酢酸ビニル单量体を追出した後、共重合体の52%メタノール溶液を得た。この溶液250部を40°Cで搅拌しながら2Nの苛性ソーダメタノール溶液を30部添加してよく混合後放置した。得られた白色ゲルを粉碎器にて粉碎し、メタノールで洗浄精製後乾燥して、白色の重合体粉末を得た。この共重合体は水溶性良好で、その4%水溶液の20°Cにおけるブルツクフィールド粘度は7.1センチポイズであつた。この共重合体は2-メタクリルアミド-2-メチルスルホン酸ナトリウム単位を1.0モル%含有し、酢酸ビニル単位のケン化度は99.9モル%と分析された。

図面の簡単な説明

第1図および第2図は主周波数90MHzのプロトン核磁気共鳴スペクトル(VARIAN社、EM-390)であり、いずれも本発明の共重合体の5%重水溶液を測定したものである。第1図は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム-ビニルアルコール共重合体であり、第2図は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム-ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体のスペクトル図である。各図中、横軸は試料溶液中に共存させた基準物質(トリメチルシリルプロピオン酸-d₄-ナトリウム塩)からの化学シフトをPPMで示してある。

第1図



第2図

